

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C23C 18/28, 18/31, G11B 7/26</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/32521  (43) 国際公開日 1996年10月17日(17.10.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00887 (22) 国際出願日 1996年4月1日(01.04.96)  (30) 優先権データ 特願平7/84352 1995年4月10日(10.04.95) JP 特願平7/167692 1995年7月3日(03.07.95) JP 特願平7/314031 1995年12月1日(01.12.95) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 上山健一(UEYAMA, Kenichi)[JP/JP] 敦賀鉄也(TSURUGA, Tetsuya)[JP/JP] 市村育久(ICHIMURA, Ikuhisa)[JP/JP] 奥田真介(OKUDA, Shinsuke)[JP/JP] 〒321-34 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社 研究所内 Tochigi, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修, 外(HATORI, Osamu et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目8番6号 赤坂HKNビル6階 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書 補正書・説明書</p>
<p>(54) Title : ELECTROLESS PLATING METHOD, AND METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING STAMPER</p> <p>(54) 発明の名称 無電解めっき方法並びにスタンパーの製造方法及び製造装置</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A method and an apparatus for producing a stamper capable of producing in a high yield a stamper for producing a high quality optical disk. According to the conventional production technology of stampers, primary tin ions in a sensitizer containing the tin ions used for electric conduction treatment of a substrate surface are readily oxidized by dissolved oxygen and cause defects during the production of stampers. Therefore, even when a production apparatus is automated, substantially daily maintenance is necessary so as to keep satisfactory yield. The present invention carries out the electric conduction treatment of the substrate surface by treating the substrate surface by a treating solution containing a compound having a betaine structure and a polyoxyethylenealkylamine compound, then treating it by a colloidal solution containing tin and palladium and further conducting electroless plating. In this way, the present invention makes the maintenance work easier in an automated process and makes it possible to produce a high quality stamper with a high production yield.</p>		

(57) 要約

本発明は、良質な光ディスク製造用のスタンパーを高収率で製造することができるスタンパーの製造方法及び製造装置に関する。

従来のスタンパーの製造技術では、基盤表面の導電化処理に用いる錫イオンを含む増感剤中の第一錫イオンが溶存酸素により容易に酸化され、スタンパー作製時の欠陥発生源となるため、自動化しても良好な収率維持のためにはメンテナンスがほぼ毎日必要であった。

本発明は、基盤表面の導電化処理を、ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物とを含有する処理液で処理した後、錫とパラジウムとを含むコロイド溶液で処理し、さらに無電解めっきを行うという処理にすることによって、自動化された工程の下でのメンテナンスの簡易化を可能にし、良質なスタンパーを高収率で製造することを可能にした。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AN	アンдорラ	EE	エストニア	LR	レソト	RO	ルーマニア
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	RU	ロシア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SG	シンガポール
BB	バハマ	GB	イギリス	LU	ルクセンブルグ	SK	スロバキア
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナファソ	GU	グアム	MC	モナコ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	HN	ホンデュラス	MD	モルドバ	SS	ス威士ランド
BJ	ベナン	IE	アイルランド	MG	マダガスカル	ST	セント・ヘレナ
BR	ブラジル	IL	イスラエル	MK	マケドニア	TD	チャド
CA	カナダ	IT	イタリア	ML	マリ	TG	トーゴ
CC	中東	JP	日本	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	KE	ケニア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	KR	韓国	MW	モザンビーク	TV	ツバル
CH	スイス	KP	朝鮮民主主義人民共和国	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CN	中国	KZ	カザフスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CU	キューバ			NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CZ	チェコ共和国			NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン

## 明 細 書

無電解めっき方法並びにスタンパーの製造方法  
及び製造装置

## 技術分野

本発明は、良質な光ディスク製造用のスタンパーを高収率で製造することができるスタンパーの製造方法及び製造装置に関する。

## 背景技術

従来、コンパクトディスク（CD）やビデオディスク等の光ディスクを製造するための情報記録原盤（スタンパー）は、例えば以下のようにして作成されている。

即ち、表面が平滑なガラス基盤に、ポジ型フォトリソトを均一な厚さとなるようにコートし光感光層を形成し、該光感光層を乾燥させた後、該光感光層を記録されるデータに従ってレーザービームで感光させて感光部分を形成し、次いで、感光された該光感光層を現像液で現像することにより感光部分を溶解除去して情報信号ビットを形成する。

次に、上記情報信号ビットが形成された上記表面を、界面活性剤で処理し、次いでシランカップリング剤で処理し、さらにタンニン酸を含む表面調整剤で処理して、該表面の電荷整調と親水化とを行い、水洗した後、硝酸銀水溶液で処理する。次いで、水洗した後、錫イオンを含む増感剤で処理する。更に、水洗後、パラジウムイオンを含む活性化

剤で処理して表面にパラジウム触媒を析出させ、水洗した後、無電解ニッケルめっきを施して導電化処理する。

具体的には、従来のスタンパーの製造方法では、上記導電化処理を行うのに下記の(a)～(k)の11工程を要していた。

- (a)上記表面をシランカップリング剤で処理する工程、
- (b)水洗する工程、
- (c)タンニン酸で処理する工程、
- (d)水洗する工程、
- (e)塩化錫で処理する工程、
- (f)水洗する工程、
- (g)硝酸銀水溶液で処理する工程、
- (h)水洗する工程、
- (i)塩化パラジウムで処理する工程、
- (j)水洗する工程、
- (k)無電解ニッケルめっきを施す工程。

その後、ニッケル層を電鍍により形成し、これをガラス基盤から剝離して光ディスク等の製造用のスタンパーを得る。

従来、こうしたスタンパー生産工程は、無塵室内で、各処理工程ごとに独立した装置で行われてきたが、最近、各工程を一つの密封されたハウジング内に収め、その内部を無塵状態に保ち、さらに、各工程間に基材を搬送する自動搬送システムを設けて、省力化し、かつ生産性を大きく向

上させる検討がなされている（特開平 6 - 1 9 5 7 6 4 号公報）。

そして、従来、上記自動搬送システムに用いられていた装置において、上記導電化処理を行うユニットは、下記する 1 つの回転ステージと 9 本のパイプとからなっていた。

- (a)感光された光感光層を有する基材を載置し、回転させる回転ステージ、
- (b)上記回転ステージに載置された上記の基材に、水を供給する互いに流量の異なる 2 種の水配管、
- (c)現像液を供給する現像液配管、
- (d)第 1 の処理剤（シランカップリング剤）を供給する第 1 の処理剤配管、
- (e)第 2 の処理剤（タンニン酸）を供給する第 2 の処理剤配管、
- (f)錫イオンを含む増感剤を供給する増感剤配管、
- (g)硝酸銀を供給する硝酸銀配管、
- (h)パラジウムイオンを含む活性化剤を供給する活性化剤配管、
- (i)無電解めっき液を供給する無電解めっき液配管。

しかし、先に述べた無電解めっき工程で用いる錫イオンを含む増感剤においては、システム中のタンクあるいは配管中で、処理液中の溶存酸素により第一錫イオンが容易に第二錫イオンに酸化され、コロイド沈殿物が生成し、スタ

ンパー作製時の欠陥の発生源となるため、通常、錫イオンを含む活性化剤は一日最低一回交換し、さらに随時、配管、フィルター、タンクの洗浄等のメンテナンスが必要である。よって、装置を自動化しても良好な収率を維持するためにはメンテナンスはほぼ毎日行なう必要があり、メンテナンスが不十分であれば、自動化されているゆえ、不良スタンパーが逐次生産されてしまう。

そこで、スタンパー生産工程を自動化するにともない、より安定な活性剤が要望されているが、未だ十分な効果を有する薬剤が見い出されていないのが現状であり、このような自動化された生産工程においても、良好なスタンパーを高収率で得ることができるスタンパーの製造方法が要望されている。

#### 発明の開示

本発明の目的は、自動化された工程の下でのメンテナンスの簡易化を可能にし、かつ良好なスタンパーを高収率で製造することができるスタンパーの製造方法及び製造装置を提供することにある。

本発明者らは、自動化された工程における上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、基盤の表面を導電化処理するに際し、上記表面を処理剤で処理した後、錫とパラジウムとを含むコロイド溶液で処理し、さらに無電解めっき液で処理することにより上記目的を達成し得ることを知

見した。

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、基材に光感光層を形成する光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工程と、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させる感光工程と、感光された該光感光層を現像し、所定のパターンで残存する該光感光層を担持する基材の表面を導電化処理する導電化工程と、導電化された該表面に電鍍により金属層を形成する金属層形成工程とを行なう光ディスクの製造に用いられるスタンパーの製造方法において、上記導電化工程における上記導電化処理は、上記表面を、その親水性向上及び電荷調整のために処理剤で処理した後、錫とパラジウムとを含むコロイド溶液で処理して該表面にパラジウム触媒を吸着させ、さらに無電解めっき液で処理することにより行なうことを特徴とするスタンパーの製造方法を提供するものである。また、上記現象工程は、通常のレーザービームを用いて行われる。

本発明のスタンパーの製造方法における好ましい実施態様においては、上記導電化処理は、下記の4工程を具備する。すなわち、

- (a)アニオン系以外の界面活性剤を処理剤として用いて処理する工程、
- (b)錫とパラジウムとを含むコロイド溶液で処理する工程、

- (c)促進剤（15重量% HCl水溶液）で処理する工程、
- (d)無電解めっきによりニッケル層を形成する工程。

さらに、上記の各工程(a)、(b)及び(c)の後には、水洗する工程を設けるのがより好ましい。従って、本発明の特に好ましいスタンパーの製造方法は、7工程により行われる。

また、本発明においては、上記(a)工程に用いる界面活性剤としては、ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物との両方を含む処理液が特に好ましい。

本発明における好ましい実施態様としての導電化処理と、従来の導電化処理とを比較すると以下のとおりである。

- (1)本発明では、従来のシランカップリング剤処理のかわりに、アニオン系以外の界面活性剤で処理する。
- (2)本発明では、従来のタンニン酸による処理と硝酸銀による処理は不要である。
- (3)本発明では、新たに促進剤による処理を行う。
- (4)従来は、錫イオンを含む増感剤による処理と、パラジウムイオンを含む活性化剤による処理との2回の処理がなされていた。これに対して、本発明では、錫とパラジウムとを含むコロイド溶液で1回の処理を行う。

以上のように、全体としては、本発明の方が従来の方法よりも簡略化される。また、本発明においては、このような工程の変更により、コロイド沈殿物の発生が大幅に抑制



され、その結果、配管やタンクの洗浄の間隔を非常に長くすることができる。従って、生産性が向上する。

また、本発明は、上記のスタンパーの製造方法を実施する好ましい装置として、上記導電化工程を行うユニットは、感光された光感光層を有する基材を載置し、回転させる回転ステージと、上記回転ステージに載置された上記の光感光層を有する基材に、水を供給する互いに流量の異なる2種の水配管、現像液を供給する現像液配管、上記処理剤を供給する処理剤配管、上記コロイド溶液を供給するコロイド溶液配管、促進剤を供給する促進剤配管及び上記無電解めっき液を供給する無電解めっき液配管とを具備することを特徴とするスタンパーの製造装置を提供するものである。

即ち、本発明のスタンパーの製造装置において、導電化処理を行うユニットは、1つのステージと、7本のパイプとからなるものである。

本発明のスタンパーの製造方法及び製造装置によれば、自動化された装置のメンテナンスが簡易化でき、且つ良好なスタンパーを高収率で製造することができる。

詳細には、本発明によれば、自動化されたスタンパーの製造工程において、上記メンテナンスの間隔を長くしたり、メンテナンス作業を簡略化しても、良好なスタンパーを高収率で製造することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のスタンパーの製造方法を実施する際に用いられる好ましい製造装置（本発明の製造装置）を、その細部を省略して示す概略図である。

図 2 は、図 1 に示す本発明の製造装置における第 4 ユニットの細部を示す概略図である。

#### 発明の詳細な説明

以下、本発明のスタンパー製造方法を詳細に説明する。

本発明において用いられる上記基材としては、通常光ディスクの製造において用いられるガラス基盤等が用いられる。

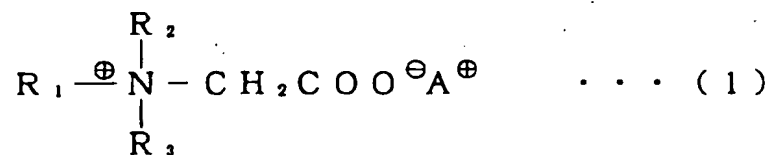
また、本発明において上記基材に形成される上記光感光層としては、上記基材上にフォトレジストを塗布して形成されるフォトレジスト層等が挙げられる。該フォトレジストとしては、ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれをも用いることができるが、ナフトキノンアジド系フォトレジスト等のポジ型フォトレジストが一般的に用いられる。また、該ポジ型フォトレジストとしては、富士ハント社製、商品名「フォトレジスト H P R 2 0 4」、シブレー社製、商品名「S 1 8 0 0 シリーズ」等の市販品を用いることもできる。

また、本発明において用いられる上記処理剤としては、アニオン系以外の界面活性剤を含む溶液を好ましく用いることができる。該アニオン系以外の界面活性剤としては、

例えば、アミン系界面活性剤、４級カチオン系活性剤、両性活性剤、ノニオン系活性剤等を挙げることができる。また、該溶液における溶剤としては、水、アルコール及び水／アルコール混合系溶剤等を用いることができる。また、該界面活性剤としては、シブレー社製、商品名「クリーナーコンディショナー２３１」等の市販品を用いるのが、簡便であり、好ましい。

また、上記のアニオン系以外の界面活性剤を含む溶液としては、ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物との両方を含む処理液が特に好ましい。

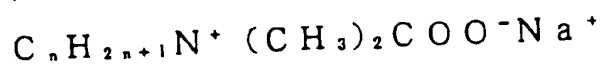
上記のベタイン構造を有する好ましい化合物の例としては、次の一般式（１）で表わされる化合物が挙げられる。



〔式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は、それぞれ炭素数 １～２０の炭化水素基を示し、 $\text{A}$  は、対イオン（カチオン）を示す。〕

上記の一般式（１）で表わされるベタイン構造を有する化合物の具体例としては、下記の式で示される化合物群が挙げられる。これらの化合物群の中の化合物は単独もしくは

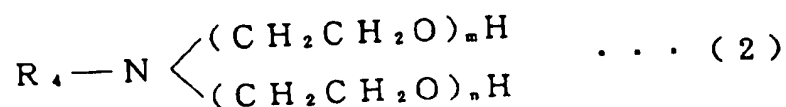
は、2種以上混合して使用される。



(nは12～18の整数を示す)

また、本発明において用いられる上記のポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物は、ポリオキシエチレンアルキル鎖とアルキル鎖とを有するアミン系化合物である。上記ポリオキシエチレンアルキル鎖としては、ポリエチレングリコール鎖が望ましい。

また、好ましいポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物としては、次の一般式(2)で表わされる化合物が挙げられる。

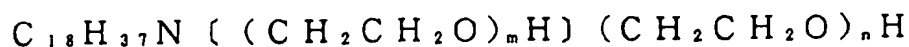


(式中、 $R_4$ は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $m$ 及び $n$ は、 $m+n$ が4～20となる整数を示す。但し、 $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ である)

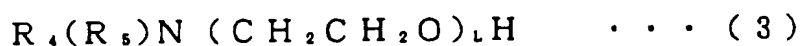
上記一般式(2)中、 $R_4$ は、炭素数1～20の炭化水素基、特に炭素数8～20のアルキル基が望ましい。また、 $m+n$ は4～20が望ましい。

上記一般式(2)で表される上記ポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物の具体例としては、下記の化合物等が挙げられ、使用に際しては単独又は混合物として用いる

ことができる。



また、上記のポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物としては、下記一般式(3)で表される化合物を用いることもできる。



(式中、 $R_4$  及び  $R_5$  は、それぞれ炭素数 1～20 の炭化水素基を示し、 $L$  は、1～20 の整数を示す。)

また、上記のポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物としては、上記の一般式(2)で表される化合物や上記の一般式(3)で表される化合物を、4級化剤で4級化したものを用いてもよい。

ここで、上記4級化剤としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸などのアルキル硫酸類、 $p$ -エンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル、トリメチルホスファイトなどのアルキル麟酸、アルキルベンゼンクロライド、ベンジルクロライド、アルキルクロライド、アルキルブロマイドなどのハライド等が挙げられる。

また、上記処理液としては、上記のベタイン構造を有する化合物及び上記ポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物を含有する溶液であれば、特に制限されないが、これら含有する水溶液であるのが好ましい。また、該水溶液

にはエチルアルコールやイソプロピルアルコールなどを適宜添加してもよい。

また、上記処理液における上記ペタイン構造を有する化合物と上記ポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物との重量比は、1 : 0.1 ~ 5 とするのが好ましい。

また、上記処理液における上記のペタイン構造を有する化合物及び上記ポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物の使用量は、処理液全体に対して0.001 ~ 10重量%であるのが好ましい。

また、本発明において用いられる上記コロイド溶液は、錫とパラジウムとを含むコロイド溶液であり、所謂キャタリストと呼ばれるものである。該コロイド溶液は、塩化第一錫と塩化パラジウムを混合することにより得られるコロイド状活性剤であり、塩化第一錫溶液単独の場合と比べて、かなり安定であり、薬液寿命も格段に長いものである。

上記コロイド溶液としては、塩酸系錫-パラジウム系活性剤又は食塩系錫-パラジウム系活性剤のいずれでも用いることができる。具体的には、日立化成社製、商品名「HS-201B」、シブレイ社製、商品名「キューボジットキャタリスト9F」、「キャタボジット44」、奥野製薬社製「キャタリストC」等の溶液等を用いることができる。

また、本発明において用いられる上記無電解めっき液としては、特に限定されないが、ニッケル系のものが好まし

く、ニッケル－ボロン系、ニッケル－リン系、ニッケル－タングステン系等が挙げられる。

本発明のスタンプの製造方法を実施するには、基材に光感光層を形成する光感光層形成工程と、上記光感光層を乾燥させる乾燥工程と、上記光感光層を記録されるデータにしたがってレーザービームにより感光させる感光工程と、感光された上記光感光層を現像し、所定のパターンで残存する上記光感光層を担持する基材の表面を導電化処理する導電化工程と、導電化された上記表面に電鍍により金属層を形成する金属層形成工程とを行なう。

而して、本発明のスタンプの製造方法は、上記導電化工程における導電化処理を、上記表面を上記処理剤で処理した後、上記コロイド溶液で処理して該表面にパラジウム触媒を吸着させ、さらに上記無電解めっき液で処理することにより行なう。

上記処理剤による処理は、上記表面の親水性（濡れ性）向上および電荷調整のために行われるものであり、上記処理は、上記処理剤を上記表面にスピンコートするか又は上記基材を上記処理剤に浸漬することにより行なうのが好ましく、処理温度は、20～50℃、特に25～45℃とするのが好ましく、処理時間は、0.5～20分間とするのが好ましい。

また、上記処理剤による処理の終了後は、上記コロイド

溶液による処理を行なう前に、水洗を行ない、過剰の上記処理剤を除去するのが好ましい。

上記コロイド溶液による処理は、上記コロイド溶液を上記表面にスピンコートするか又は上記コロイド溶液に上記基材を浸漬することにより行なうのが好ましく、処理時間は、0.5～20分間とするのが好ましく、処理温度は、20～40℃とするのが好ましい。該処理を行なうことにより、上記表面にパラジウム触媒核が吸着した状態となる。

また、上記コロイド溶液による処理の後には、促進剤により、表面の錫成分を除去するのが好ましく、この表面の錫成分の除去に際して用いられる促進剤としては、硫酸、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液等や、日立化成社製、商品名「ADP-501」、シブレイ社製、商品名「アクセレーター19」等の市販品等を用いることができる。

上記表面の錫成分を除去する方法の具体例としては、上記促進剤を上記表面にスピンコートして、0.5～15分間反応させる等して行なうことができる。

また、上記コロイド溶液による処理の終了後は、上記無電解めっき液による処理を行なう前に、水洗するのが好ましい。

また、上記無電解めっき液により形成されるめっきの膜厚は特に限定しないが300～2000Å程度が望ましく、極力均一であることが好ましい。



上記無電解めっき液による処理の処理時間は、1～10分間であるのが好ましく、また、処理温度は、通常20～70℃好ましくは25～45℃である。通常加熱を行なうが、無電解めっき液の配合組成や配合比率を適宜選択すれば、室温処理が可能となる。

また、上記導電化処理における上記の処理剤による処理、上記のコロイド溶液による処理及び上記の無電解めっき液による処理は、上述したようにスピンコーティング処理及び浸漬処理のいずれでも行なうことができるが、浸漬処理の場合には、浸漬液が経時変化を起こすため、上記の処理はいずれも同一のスピンコーターを用いたスピンコーティング処理により行なうのが好ましい。

次に、図1に示す本発明において用いられる好ましい製造装置を参照しつつ、本発明のスタンパーの製造方法について具体的に説明する。

ここで、図1は、本発明のスタンパーの製造方法を実施する際に用いられる好ましい製造装置を、その細部を省略して示す概略図である。

図1に示す本発明に好ましく用いられる製造装置10は、光感光層に記録されるデータ（情報信号）に従ってレーザー光線を照射して、情報信号にしたがった感光部分を形成する第1ユニット1、基材を装置外部から投入する投入口と、表面にフォトレジストをコートした基材を乾燥させる

乾燥機構とを有する第 2 ユニット 2、基材にポジ型フォトレジストを均一な厚さとなるようにコートして光感光層を形成する第 3 ユニット 3、感光した光感光層を現像し、所定のパターンで残存する光感光層を担持する基材の表面を導電化処理する第 4 ユニット 4、搬出口を有し、導電化処理された表面に電鍍により金属層を形成する第 5 ユニット 5 及び表面にピットが形成されたスタンパーの表面に保護ラッカーをコートする第 6 ユニット 6 を具備してなる。

さらに、上記製造装置には、各ユニット間で基盤を搬送するための搬送機構が取り付けられており、また、装置内の温湿度は一定に管理され、また、無塵状態に管理されている。

そして、上記製造装置を用いて本発明のスタンパー製造方法を実施するには、まず、第 2 ユニット 2 に、上記投入口から基材としてのガラス基盤を投入し、投入された該ガラス基盤を第 3 ユニット 3 に搬送する。そして、該第 3 ユニット 3 において、該ガラス基盤の表面の洗浄、プライマー処理及びフォトレジストのコート処理を行い、光感光層を形成する（光感光層形成工程、図 1 に示す①）。

上記プライマー処理及び上記コート処理は、スピncコート処理及び浸漬処理等特に限定されないが、フォトレジスト膜の膜厚を均一にする点で、スピncコート処理により行なうのが好ましい。

また、上記プライマー処理の際に用いられるプライマーとしては、一般に、シランカップリング剤が用いられる。

次に、フォトレジストがコートされて光感光層が形成された上記ガラス基盤を、第 2 ユニット 2 に搬送して加熱乾燥する（乾燥工程、図 1 に示す②）。

乾燥工程終了後、上記ガラス基盤を、第 1 ユニット 1 に搬送し、レーザー光線を用いて上記光感光層を所望のデータ（情報信号）にしたがって感光し、上記表面の上記光感光層に感光部分を形成する（感光工程、図 1 に示す③）。

続いて、上記光感光層が感光された上記ガラス基盤を、第 4 ユニット 4 に搬送し、現像液をコートすることにより現像する。これにより、上記感光部分が除去され、上記光感光層が所定のパターンで残存する。更に、該第 4 ユニット 4 内で、上述した導電化処理を施すことにより、導電化工程（図 1 に示す④）を行う。上記現像液及び現像処理方法は、用いるフォトレジスト等に応じて任意の現像液及び現像処理方法を採用することができる。

上記導電化工程を行う上記第 4 ユニット 4 について詳述すると、上記第 4 ユニット 4 は、図 2 に示すように感光された光感光層 101 を有する基材 100 を載置し、回転させる回転ステージ 41 と、上記回転ステージに載置された上記の光感光層 101 を有する基材 100 に、水を供給する互いに流量の異なる 2 種の水配管 43a, 43b, 現像

液を供給する現像液配管 4 4、上記処理剤を供給する処理剤配管 4 5、上記コロイド溶液を供給するコロイド溶液配管 4 6、促進剤を供給する促進剤配管 4 7 及び上記無電解めっき液を供給する無電解めっき液配管 4 8 とを具備する。更に、上記第 4 ユニット 4 は、上記基材 1 0 0 の表面状態を確認するレーザー光照射・測定システム 4 9 とを具備する。

更に詳述すると、上記回転ステージ 4 1 は、載置台 4 1 a と該載置台 4 1 a を軸支する軸部 4 1 b とからなり、該軸部 4 1 b はモーター（図示せず）に連結されている。

また、回転ステージ 4 1 の周囲には、供給された液が飛散するのを防止するための液受け部材 4 1 c が設けられている。

また、上記回転ステージ 4 1 の上部（上記基材 1 0 0 の中央部の上方）には、上記各配管の先端を保持する配管固定台 4 2 が上記回転ステージ 4 1 の側方で支持されて設けられており、該配管固定第 4 2 の下面には、上記各配管の数と同数のノズル 4 2' , 4 2' . . . が設けられている。

また、上記水配管 4 3 a, 上記水配管 4 3 b, 上記現像液配管 4 4, 上記処理剤配管 4 5, 上記コロイド溶液配管 4 6, 上記促進剤配管 4 7, 上記無電解めっき液配管 4 8 は、これらの先端がそれぞれ別個に配列されており、またこれらの基端は、溶液供給のために、移送ポンプ（図示せ

ず)を介して、タンク(図示せず)に連結されている。

また、上記レーザー光照射・測定システム49は、上記液受け部材41cの下方に設けられた光源49aと、上記回転ステージ49の上方に設けられた、光源49aから発せられたレーザー光49cを測定するレーザー光測定部材49bとからなる。

そして、上記第4ユニット4においては、上記基材100を載置した上記回転ステージ41を矢印方向に高速で回転させながら上記現像液配管44からの現像液をノズル42'より該基材100に向けて供給して、現像を行う。この際、現像が所望の段階まで終了しているか否かを、上記レーザー光照射・測定システム49において確認する。

次いで、上記導電化処理を行う。即ち、上記回転ステージ41の回転はそのままにして、水の流量が1000ml/min以上と大きい水配管43aからの水(純水)と水の流量が1000ml/min以下と小さい水配管43bからの水(純水)とを用いて水洗を行った後、上記処理剤配管45からの処理剤により上記表面を処理した後、水配管43bからの水を用いて水洗を行い、上記コロイド溶液配管46からのコロイド溶液を用いて該表面に触媒を吸着させた後、水配管43bからの水を用いて水洗を行い、上記促進剤配管47からの促進剤を用いて表面の錫成分を除去した後、水配管43bからの水を用いて水洗を行い、上

記無電解めっき液配管 48 からの無電解めっき液を用いて処理する。

なお、ノズルについては、各配管同士、例えば純水配管と現像液配管とが同一のノズルを共有してもよい。

また、無電解メッキ処理の終点は、上記レーザー光照射・測定システム 49 により、表面のメッキ層の形成状態を確認することにより決定する。

従って、上記の図 2 に示すスタンパーの製造装置においては、上記現像及び上記導電化処理における各処理の全てが、一つのスピncォーターを用いたスピncォーティング法により行われるので、上記導電化工程を効率よく行うことができる。

次に、上記の導電化処理を施したガラス基盤を第 5 ユニット 5 に搬送し、上記表面にニッケル電鍍によりニッケル層を 200 ~ 350  $\mu\text{m}$  程度形成し、金属層形成工程（図 1 に示す⑤）を行なう。

また、上記金属層形成工程の終了後、上記製造装置から上記ガラス基盤を取りだし、ニッケル層をガラス基盤から剝離し、該ニッケル層を市販の専用剝離剤等を用いて洗浄処理した後、第 6 ユニット 6 に戻して保護ラッカーをコートし、再び取りだし、裏面を研磨し、内外周の不要部分の打抜く等することにより、所望の情報信号のピットが表面に形成されたスタンパーが得られる。

また、本発明の無電解めっき方法は、無電解めっきの対象が、成形体の表面又は所定のパターンで樹脂が配されてなる基盤の表面である点、及び上記処理剤としてベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物とを含有する処理液を用いる点を除いては、上述したスタンプの製造方法における上記導電化処理と同じである。

ここで、上記成形体としては、ガラス、シリコンウエハー、セラミック、樹脂等からなる成形体を挙げることができる。

また、上記所定のパターンで樹脂が配されてなる基盤としては、光ディスク等の製造用のスタンプを製造するに際して用いられる、所定のパターンで樹脂が配されてなる基盤が挙げられる。具体的には、ガラス基盤上に感光性樹脂（ポジ型フォトリソグ）を塗布した後、所望のデータに従って該感光性樹脂を露光し現像（感光部分を溶解・除去）して、溶剤不溶化部分の該感光性樹脂を所定のパターンで残存させてなるもの等が挙げられる。

#### 実施例

以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 〔実施例 1〕

図 1 に示す製造装置の第 2 ユニット 2 に 160 mm 径のデ

ディスク状ガラス基盤を投入し、第3ユニット3でガラス基盤を水洗した後、表面に「フォトレジストHPR204」（商品名、富士ハント社製）をスピンコーターを用いたスピンコートにより塗布し（光感光層形成工程）、次に第2ユニット2で乾燥（乾燥工程）後、第1ユニット1で情報信号にしたがってレーザービームにより選択的に感光させた（感光工程）後、第4ユニット4に搬送した。

第4ユニット4では、上記ガラス基盤を、ハンドリングシステムによりスピンコーターのステージ上に設置し、ステージ上に真空吸引チャックした。

つづいて、アルカリ系現像液をスピン処理し、感光部分を溶解除去し、所定の情報ビットが形成された時点で現像を停止し、更に超純水により十分スピン洗浄して、所定のパターンで残存する上記光感光層を担持するガラス基盤を得た。

次に、上記の所定のパターンで残存する上記光感光層を担持するガラス基盤の表面に、「クリーナーコンディショナー231」（商品名、シプレー社製）の5重量%水溶液をスピンコートして、約3分間反応させて処理を行なった。

続いて、スピン水洗後、錫-パラジウム活性剤（シブレイ社製、商品名「キャタリスト9F」）10重量%をスピンコートし、約3分反応させて処理を行なった。

上記処理終了後、スピン水洗し、表面の錫成分の除去の



ため、促進剤（シブレイ社製、商品名「アクセレレーター 19」）5重量%水溶液（15重量%塩酸水溶液）を、上記表面にスピンコートして、約1分反応させた後、スピン水洗し、約40℃に加温したニッケル無電解めっき液（シブレイ社製、商品名「OS1580」を15重量%及びアンモニア3重量%を含む水溶液）をスピンコートし、約8分間反応させて処理を行ない、導電化処理を行なった。

上記の各処理により、導電化工程を行なった後、水洗を行い、乾燥させた。

次に、上記ガラス基盤を第5ユニット5に搬送し、該ガラス基盤をカソードとして、電鍍をおこない約300 $\mu$ mのニッケル層を形成し、金属層形成工程を行なった。

次に、金属層としてのニッケル層が形成された上記ガラス基盤を製造装置から取り出し、該ニッケル層を該ガラス基盤から剝離して、該ニッケル層を洗浄した後、該ニッケル層を第6ユニット6に投入して該ニッケル層のビットが形成されている面に保護ラッカーをコートし、裏面研磨、打抜き処理を行い、スタンパーを得た。

本実施例における製造方法によれば、光感光層形成工程から金属層形成工程まで自動運転が可能であり、装置のスタート後、最初のスタンパーを得るまでには約4時間を要するものの、その後、約1時間毎にスタンパーを得ることができた。

そして、1カ月（30日）連続で生産をおこなったところ（但し、配管やタンクの洗浄等メンテナンスは行わなかった）、合計で約660枚（一日平均22枚）のスタンパーを生産し、その内627枚が良好なスタンパーであった（収率95%）（但し、本発明の製造方法における各工程に起因した不良品は認められなかった。）。また、生産ラインは、停止することなく連続的に生産を行った。

#### 〔実施例2〕

下記の如く、導電化処理工程（無電解めっき処理）を行った。

即ち、実施例1で得られた所定のパターンで感光させた感光層を持つガラス基盤を実施例1で用いた第4ユニット4の中のステージに取り付け、該基盤の表面（上記樹脂が配されている面）に処理液Aをスピンコートし、30秒間反応させた。つづいて、スピン水洗後、錫-パラジウム系活性剤（日立化成社製、商品名「HS-201B」）5重量%を含む水溶液を、上記表面にスピンコートし、約1分反応させた。スピン水洗後、表面の錫成分の除去のため、促進剤（日立化成社製、商品名「ADP-501」）5重量%水溶液をスピンコートし、約1分間反応させて、上記表面に触媒核を吸着させた。

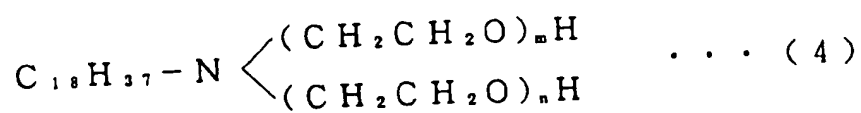
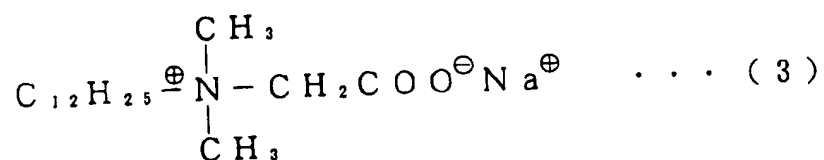
反応終了後、スピン水洗し、約60℃に加温した無電解ニッケル液（シプレー社製、商品名「OS1580」）15

重量%とアンモニア 3 重量%とを含む水溶液) をスピンコートし、約 10 分間反応させて、ニッケル被膜を形成させた。

次いで、水洗し、乾燥させた後、上記基盤をカソードとして、電鍍を行い約 300  $\mu$ m のニッケル層を形成させた。次に、基盤を装置から取り外し、ニッケル層をガラス基盤から剝離させ、該ニッケル層を洗浄後、ピットが形成されている面に保護ラッカーをコートし、裏面研磨、打抜き処理を行い、スタンパーを得た。得られたスタンパーの外観上の欠陥はなく、また、信号特性を評価したところ良好な信号特性が得られた。また、同様にしてスタンパーを 50 枚作製し、それらのブロックエラーレートを測定したところ、その平均は 1 / s e c であった。

なお、上記の処理液 A は次のように調製されたものである。

水 1 リットルに対して、下記化学式 (3) で表されるペタイン構造を有する化合物の混合物、及び下記化学式 (4) で表されるポリオキシエチレンアルキル系化合物を、それぞれ 2 g、3 g の割合になるように添加した。この際、上記化学式 (4) で表されるポリオキシエチレンアルキル系化合物は、溶解しやすいように予めエタノール 50 重量% 含有水溶液 10 ml にして使用された。



〔式中、m 及び n は、 $m + n = 20$  を満足する整数である。〕

〔比較例〕

上記導電化工程を、下記の(a)～(k)の工程を順次行うことにより行った以外は、実施例 1 と同様にして、スタンパーを作製した。

- (a) ガラス基盤表面をシランカップリング剤で処理する工程、
- (b) 水洗する工程、
- (c) タンニン酸で処理する工程、
- (d) 水洗する工程、
- (e) 塩化錫で処理する工程、
- (f) 水洗する工程、
- (g) 硝酸銀水溶液で処理する工程、
- (h) 水洗する工程、
- (i) 塩化パラジウムで処理する工程、
- (j) 水洗する工程、

(k)無電解ニッケルめっきを施す工程。

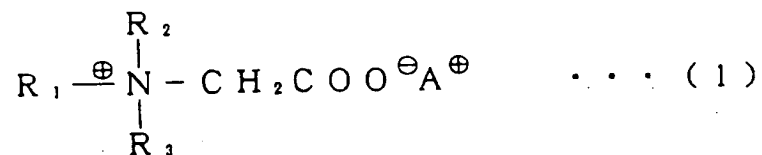
但し、毎日活性液の交換、配管洗浄を要した。その結果、  
330枚のスタンパーを生産することができ、その内21  
5枚が良好なスタンパーであった（収率65%）。また、  
配管の清掃時には、生産ラインは停止した。

## 請求の範囲

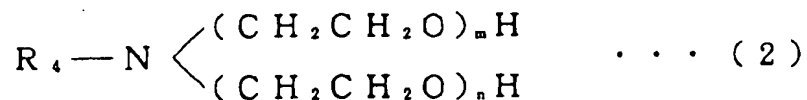
1. 成形体の表面又は所定のパターンで樹脂が配されてなる基盤の表面に無電解めっきを施す無電解めっき方法であって、

上記表面を、ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物とを含有する処理液で処理した後、錫－パラジウム系活性剤で処理して該表面に触媒核を吸着させた後、無電解めっき液で処理し、金属被膜を形成させることを特徴とする無電解めっき方法。

2. 上記ベタイン構造を有する化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であり、上記ポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物が、下記一般式(2)で表される化合物である、ことを特徴とする請求項1記載の無電解めっき方法。



〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、それぞれ炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $A$ は、対イオン(カチオン)を示す。〕



〔式中、 $R_4$  は、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示す、 $m$  及び  $n$  は、 $m + n$  が 4 ～ 20 となる整数を示す。但し、 $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$  である。〕

3. 基材に光感光層を形成する光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工程と、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させる感光工程と、感光された該光感光層を現像し、所定のパターンで残存する該光感光層を担持する基材の表面を導電化処理する導電化工程と、導電化された該表面に電鍍により金属層を形成する金属層形成工程とを行なう光ディスクの製造に用いられるスタンパーの製造方法において、

上記導電化工程における上記導電化処理は、上記表面を、該表面の親水性向上及び電荷調整のための処理剤で処理した後、錫とパラジウムとを含むコロイド溶液で処理して該表面に触媒を吸着させ、さらに無電解めっき液で処理することにより行なうことを特徴とするスタンパーの製造方法。

4. 上記導電化処理は、下記(a)～(d)工程を具備することを特徴とする請求項3記載のスタンパーの製造方法。
- (a) アニオン系以外の界面活性剤を含む溶液を処理剤として用いて処理する工程、
  - (b) 錫とパラジウムとを含むコロイド溶液で処理する工程、
  - (c) 促進剤で処理する工程、
  - (d) 無電解めっき液で処理してニッケル層を形成する工程。
5. 上記(a)工程、(b)工程及び(c)工程の後に、それぞれ、水洗する工程を導入することを特徴とする請求項4記載のスタンパーの製造方法。
6. 上記のアニオン系以外の界面活性剤を含む溶液が、ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物との両方を含有する処理液であることを特徴とする請求項4記載のスタンパーの製造方法。
7. 上記の処理剤による処理、上記のコロイド溶液による処理及び上記の無電解めっき液による処理は、いずれもスピンコーティング処理により行うことを特徴とする請求項3記載のスタンパーの製造方法。



8. 上記処理剤は、アニオン系以外の界面活性剤を含む溶液である、請求項 3 記載のスタンパーの製造方法。
9. 上記処理剤による処理における、処理温度は 20 ～ 50 °C であり、処理時間は 0.5 ～ 20 分間である、請求項 3 記載のスタンパーの製造方法。
10. 上記コロイド溶液による処理における、処理時間は 0.5 ～ 20 分間であり、処理温度は 20 ～ 40 °C である、請求項 3 記載のスタンパーの製造方法。
11. 上記コロイド溶液による処理の終了後は、上記無電解めっき液による処理を行う前に水洗する、請求項 3 記載のスタンパーの製造方法。
12. 上記無電解めっき液による処理における、処理時間は 1 ～ 10 分間であり、処理温度は 20 ～ 70 °C である、請求項 3 記載のスタンパーの製造方法。

13. 請求項 3 記載のスタンパーの製造方法を実施する装置において、

上記導電化工程を行うユニットは、感光された光感光層を有する基材を載置し、回転させる回転ステージと、  
上記回転ステージに載置された上記の光感光層を有する基材に、水を供給する互いに流量の異なる 2 種の水配管、現像液を供給する現像液配管、上記処理剤を供給する処理剤配管、上記コロイド溶液を供給するコロイド溶液配管、促進剤を供給する促進剤配管及び上記無電解めっき液を供給する無電解めっき液配管とを具備することを特徴とするスタンパーの製造装置。

14. 感光された光感光層を有する基材の表面状態を確認するレーザー光照射・測定システムを具備することを特徴とする請求項 13 記載のスタンパーの製造装置。

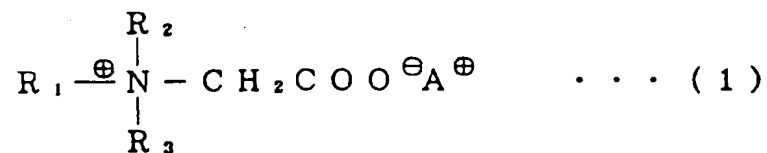
## 補正書の請求の範囲

[1996年8月13日(13.08.96)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1, 3, 4及び7は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(5頁)]

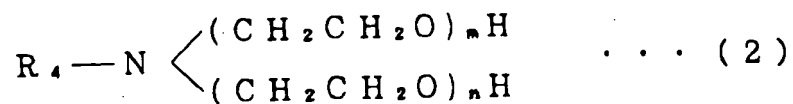
1. (補正後) 成形体の表面又は所定のパターンで樹脂が配されてなる基盤の表面に無電解めっきを施す無電解めっき方法であって、

上記表面を、ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物とを含有する処理液で処理した後、錫-パラジウム系活性剤で処理して該表面に触媒核を吸着させた後、無電解めっき液でスピニング処理し、金属被膜を形成させることを特徴とする無電解めっき方法。

2. 上記ベタイン構造を有する化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であり、上記ポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物が、下記一般式(2)で表される化合物である、ことを特徴とする請求項1記載の無電解めっき方法。



[式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、それぞれ炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $A$ は、対イオン(カチオン)を示す。]



〔式中、 $R_4$ は、炭素数1～20の炭化水素基を示す、 $m$ 及び $n$ は、 $m+n$ が4～20となる整数を示す。但し、 $m \neq 0$ ， $n \neq 0$ である。〕

3. (補正後) 基材に光感光層を形成する光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工程と、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させる感光工程と、感光された該光感光層を現像し、所定のパターンで残存する該光感光層を担持する基材の表面を導電化処理する導電化工程と、導電化された該表面に電鍍により金属層を形成する金属層形成工程とを行なう光ディスクの製造に用いられるスタンパーの製造方法において、

上記導電化工程における上記導電化処理は、上記表面を、該表面の親水性向上及び電荷調整のための処理剤で処理した後、錫とパラジウムとを含むコロイド溶液で処理して該表面に触媒を吸着させ、さらに無電解めっき液でスピンコーティング処理することにより行なうことを特徴とするスタンパーの製造方法。

4. (補正後) 上記導電化処理は、下記(a)～(d)工程を具備することを特徴とする請求項3記載のスタンパーの製造方法。

(a)アニオン系以外の界面活性剤を含む溶液を処理剤として用いて処理する工程、

(b)錫とパラジウムとを含むコロイド溶液で処理する工程、

(c)促進剤で処理する工程、

(d)無電解めっき液でスピンコーティング処理してニッケル層を形成する工程。

5. 上記(a)工程、(b)工程及び(c)工程の後に、それぞれ、水洗する工程を導入することを特徴とする請求項4記載のスタンパーの製造方法。

6. 上記のアニオン系以外の界面活性剤を含む溶液が、ペタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物との両方を含有する処理液であることを特徴とする請求項4記載のスタンパーの製造方法。

7. (補正後) 上記の処理剤による処理及び上記のコロイド溶液による処理は、いずれもスピンコーティング処理により行うことを特徴とする請求項3記載のスタンパー

の製造方法。

8. 上記処理剤は、アニオン系以外の界面活性剤を含む溶液である、請求項 3 記載のスタンパーの製造方法。
9. 上記処理剤による処理における、処理温度は 20 ～ 50 °C であり、処理時間は 0.5 ～ 20 分間である、請求項 3 記載のスタンパーの製造方法。
10. 上記コロイド溶液による処理における、処理時間は 0.5 ～ 20 分間であり、処理温度は 20 ～ 40 °C である、請求項 3 記載のスタンパーの製造方法。
11. 上記コロイド溶液による処理の終了後は、上記無電解めっき液による処理を行う前に水洗する、請求項 3 記載のスタンパーの製造方法。
12. 上記無電解めっき液による処理における、処理時間は 1 ～ 10 分間であり、処理温度は 20 ～ 70 °C である、請求項 3 記載のスタンパーの製造方法。
13. 請求項 3 記載のスタンパーの製造方法を実施する装置において、

上記導電化工程を行うユニットは、感光された光感光層を有する基材を載置し、回転させる回転ステージと、

上記回転ステージに載置された上記の光感光層を有する基材に、水を供給する互いに流量の異なる2種の水配管、現像液を供給する現像液配管、上記処理剤を供給する処理剤配管、上記コロイド溶液を供給するコロイド溶液配管、促進剤を供給する促進剤配管及び上記無電解めっき液を供給する無電解めっき液配管とを具備することを特徴とするスタンパーの製造装置。

14. 感光された光感光層を有する基材の表面状態を確認するレーザー光照射・測定システムを具備することを特徴とする請求項13記載のスタンパーの製造装置。

## 条約19条に基づく説明書

補正後の請求の範囲第1項、第3項及び第4項は、それぞれ無電解めっき液による処理がスピンコーティング処理であることを明確にしたものである。また、補正後の請求の範囲第7項は、第3項を補正したことに伴い、補正したものである。

各引用例には、めっき処理を浸漬法により行うこと及びフォトレジストの現像処理をスピンコーティングにより行うことが記載されているのみであり、無電解めっき処理をスピンコーティング法により行うことについては何ら記載されていない。

本発明は、補正後の請求の範囲第1項及び第3項に記載の構成を採用することにより、自動化された装置のメンテナンスが簡易化でき且つ良好なスタンパーを高収率で製造できるという効果を得たものである。





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00887

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C23C18/28, C23C18/31, G11B7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C23C18/20-31, G11B7/26, C11D1/90

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996  
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 5-214547, A (Sony Corp.), August 24, 1993 (24. 08. 93), Line 44, column 5 to line 10, column 11 (Family: none)	1, 3-12 2, 13-14
Y	JP, 1-176080, A (Polyplastics Co., Ltd.), July 12, 1989 (12. 07. 89) & EP, 311232, A & US, 4997724, A & KR, 9105863, B	2
A	JP, 54-119030, A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), September 14, 1979 (14. 09. 79) (Family: none)	2
A	JP, 56-140195, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), November 2, 1981 (02. 11. 81) (Family: none)	2
Y	JP, 2-270147, A (Pioneer Electronic Corp., Pioneer Video Corp.), November 5, 1990 (05. 11. 90) (Family: none)	13 - 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
June 25, 1996 (25. 06. 96)

Date of mailing of the international search report  
July 2, 1996 (02. 07. 96)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00887

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 4-141840, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), May 15, 1992 (15. 05. 92) (Family: none)	14

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/00887

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C23C 18/28, C23C 18/31, G11B 7/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C23C 18/20~31, G11B 7/26, C11D 1/90

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1996年

日本国登録実用新案公報 1994-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 5-214547, A, (ソニー株式会社) 24. 8月. 1993 (24. 08. 93), 第5欄第44行-第11欄第10行 (ファミリーなし)	1, 3-12 2, 13-14
Y	JP, 1-176080, A, (ポリプラスチックス株式会社) 12. 7月. 1989 (12. 07. 89) & EP, 311232, A&US, 4997724, A&KR, 9105863, B	2
A	JP, 54-119030, A, (大塚化学薬品株式会社) 14. 9月. 1979 (14. 09. 79) (ファミリーなし)	2
A	JP, 56-140195, A, (三洋化成工業株式会社) 2. 11月. 1981 (02. 11. 81) (ファミリーなし)	2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 06. 96

国際調査報告の発送日

02.07.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4K

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 2-270147, A, (パイオニア株式会社&パイオニアビデオ株式会社) 5. 11月. 1990 (05. 11. 90) (ファミリーなし)	13, 14
Y	JP, 4-141840, A, (松下電器産業株式会社) 15. 5月. 1992 (15. 05. 92) (ファミリーなし)	14



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**